

<報文>炭材内装コールドペレットの高圧移動層による還元

著者	高橋 礼二郎, 石井 正夫, 八木 順一郎
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	41
号	2
ページ	109-118
発行年	1986-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32880

炭材内装コールドペレットの高圧移動層による還元

高橋礼二郎* 石井 正夫* 八木順一郎*

Reduction of Cement-bonded Cold Pellets Containing Char by Using a Pressurized Moving Bed Reactor. By Reijiro TAKAHASHI, Masao ISHII and Jun-ichiro YAGI.

In order to clarify the applicability of the cold pellets to a shaft furnace for the production of direct reduced iron, cement-bonded cold pellets were produced as burden materials and some reduction experiments for the pellets were carried out by using a pressurized moving bed reactor in laboratory scale.

It was found that the crushing strength of the pellet decreased remarkably in the moving bed during the reduction up to the reduction degree of 20%, however, the reduction of the pellets proceeded without unsuitable change of the shape and volume.

From the reduction experiments, reducibility of the pellets was found to be better than that of fired pellets. The temperature in the moving bed was decreased by the endothermic reaction between oxidizing gas and char contained in the pellets. This disadvantage could be compensated by selecting appropriate experimental conditions. Therefore, because reduction potential was improved due to gasification, the overall reduction rate of the pellets in the moving bed was increased on the whole.

Accordingly, it was essentially concluded that the cold pellets were effective burden materials for direct-reduction shaft furnace. (Received Nov. 9, 1985)

Keywords: Cold Pellet, Direct Reduction, Shaft Furnace, High Pressure, Carbon Solution Loss, Reduction Potential, Pore Structure, Endothermic Reaction

1. 緒 言

近年セメントボンドコールドペレット（以下、コールドペレットと呼ぶ）は主に製鉄所内で発生するダストの処理方法の1つとして研究開発が進められてきた^{1)~5)}が、最近では省エネルギーの観点から焼成型の塊成鉱に代替するものとして考えられるようになっている⁶⁾。しかし、これらの開発ならびに研究はいずれも高炉や転炉などの装入物として注目されており、直接製鉄法に適用するという観点でなされたコールドペレットの基礎的研究はほとんどない。著者らは直接製鉄原料の開発を目的としてチャーを内装するコールドペレットを製造し、単一粒子の還元反応の実験を行ない、その強度と被還元性について基礎的に検討した⁷⁾。その結果、このペレットの被還元性は良好でガス圧力の効果の大きいことなどがあきらかになった。本報ではこのペレットを高圧移動層反応装置^{8),9)}に適用して混合ガス還元を行ない、層内におけるコールドペレットの被

選鉱製鉄研究所報告 第953号 昭和58年10月, 昭和59年10月 日本鉄鋼協会講演大会にて発表

*東北大学選鉱製鉄研究所

- 1) Svensson, J.: Society of Mining Engineers, AIME, **247** (1970), 26.
- 2) 佐藤勝彦, 沢井靖昌, 神原健二郎, 古井健夫: 鉄と鋼, **65** (1979), 1673.
- 3) 嶋田駿作, 稲角忠弘, 野島健嗣, 野田多美夫: 鉄と鋼, **62** (1976), S 432.
- 4) 稲角忠弘, 穴吹 貢, 古井正孝, 尾花保雄: 鉄と鋼, **66** (1980), S 154.
- 5) 上野英生, 館 充, 大蔵明光: 鉄と鋼, **66** (1980), 317.
- 6) 宮下恒雄, 吉越英之, 松井正治, 田島 治, 福与 寛: 鉄と鋼, **69** (1983), 1974.
- 7) 高橋愛和, 石井正夫, 高橋礼二郎: 選研彙, **39** (1983), 1.
- 8) 高橋愛和, 高橋礼二郎: 選研彙, **35** (1979), 147.
- 9) 高橋礼二郎, 古藪幸夫, 石井正夫, 石垣政裕, 高橋愛和: 鉄と鋼, **66** (1980), 1985.

還元性, 強度, 炭素濃度ならびに結合組織の変化等について実験的に検討した。

2. コールドペレットの製造

南米産の鉄鉱石 (T. Fe 68.36%) にセメント 8% (比表面積 $4.5 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{g}$), 豪州産のチャー 5% (固定炭素 94.8%) を配合し, 直径 1.5m の皿型ペレタイザーによって造粒した。各成分の粒度構成は次のようになっている; 鉄鉱石 $10\mu\text{m}$ 以下 10%, $44\mu\text{m}$ 以下 65%, セメント $14.8\mu\text{m}$ 以下 82.2%, $28.6\mu\text{m}$ 以下 99.1%, チャー $250\mu\text{m}$ 以下 100%。鉄鉱石ならびにチャーと水分を除いた本ペレットの化学組成を Table 1 に示す。表には比較のために使用した焼成ペレットの組成¹⁰⁾も示している。

Table 1 Chemical composition of iron ore and pellets. (wt%)

	T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Iron ore	68.36	0.16	0.03	0.58	0.55	0.04
Cold pellet*	62.90	0.15	6.43	2.13	0.51	0.04
Fired pellet	64.43	0.26	2.62	2.53	0.48	0.06

*Except char and water

このペレットを室温で硬化させたのち, 移動層実験装置を用いて, 吹込 N₂ ガス温度 773K の条件で脱水して還元実験に使用した。脱水処理による重量減少率は 8.73% であった。しかし, このペレットにはまだ約 1% の結合水が残存している。また, 使用したペレットの粒度範囲は $1.3 \pm 0.1 \text{cm}$ であり, 脱水後ペレットの見掛け密度は 3.10g/cm^3 , 圧潰強度は約 100~130kg であった。

3. 実験方法

実験には内径 13cm, 有効高さ 2.0m の小型高圧移動層還元実験装置を使用した。装置の詳細ならびに実験方法は前報^{8),9)}で詳しく報告しているのでここでは省略する。移動層内ペレットは, 実験終了後, N₂ ガス雰囲気下で層内を冷却したのち, 各レベルごとに吸引採取して, その還元率と強度の測定, 炭素濃度の分析ならびに組織観察などを行なった。

実験条件としては吹込ガス温度 $T=1,134\text{K}$, ガス流量 $G=8.0 \times 10^{-3} \text{m}^3(\text{STP})/\text{s}$, ガス比 $G/W=3.00 \text{m}^3(\text{STP})/\text{kg}(\text{Fe})$, 吹込ガス圧力 $P=0.14 \text{MPa}$ および CO ガス濃度 $Y_{\text{CO}}=12.74\%$ を

Table 2 Experimental conditions of moving bed reactor.

Run No.	25	26	27	28	18	20
Kinds of pellet	CP	CP	CP	CP	FP	FP
$T(\text{K})$	1,142	1,134	1,145	1,233	1,238	1,132
$P(\text{MPa})$	0.50	0.14	0.15	0.15	0.14	0.14
$G(\text{m}^3(\text{STP})/\text{s}) \times 10^{-3}$	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
$W_P(\text{kg}(\text{pellet})/\text{s}) \times 10^{-3}$	4.43	4.50	4.32	4.72	4.67	4.02
$W(\text{kg}(\text{Fe})/\text{s}) \times 10^{-3}$	2.64	2.67	2.57	2.80	3.00	2.63
$G/W(\text{m}^3(\text{STP})/\text{kg}(\text{Fe}))$	3.03	3.00	3.11	2.86	2.67	3.04

CP: Cold pellet, FP: Fired pellet

10) Takahashi, R.; Takahashi, Y.; Yagi, J.; Omori, Y.: Ironmaking Proceedings, 43 (1984), 485.

基準条件 (Run 26) とし、その他に吹込ガス圧力 ($P=0.5\text{MPa}$, Run 25), CO ガス濃度 ($Y_{\text{CO}}=25.64\%$, Run 27) および吹込ガス温度 ($T=1,233\text{K}$, Run 28) を変えた実験を行なった。比較のために行なった焼成ペレットを用いた実験 (Run 18 と 20) とあわせて、実験条件を Table 2 に示す。一方、還元ガスの調整は H_2 と CO ガス濃度の比率をほぼ一定にして、これに酸化性ガスおよび CH_4 を添加した組成にしたが、吹込ガス組成はガス加熱炉内での気相反応の影響によって少し異なった値になる。各実験における吹込ガス濃度を Table 3 に示す。

Table 3 Inlet gas composition of moving bed reactor. (%)

Run No.	Y_{H_2}	Y_{CO}	Y_{CO_2}	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$	Y_{CH_4}	Y_{N_2}	Remarks
25	78.35	12.07	0.99	5.53	2.03	1.04	High pressure (CP)
26	75.45	12.74	1.49	7.45	0.80	2.04	Standard (CP)
27	66.76	25.64	1.54	3.95	0.13	1.98	High CO concentration (CP)
28	80.54	12.84	0.62	4.21	0.08	1.77	High temperature (CP)
18	76.39	13.84	1.60	2.78	2.98	2.69	High temperature (FP)
20	71.45	13.00	1.67	3.44	7.37	2.98	Standard (FP)

4. 実験結果

4.1 プロセス変数の移動層内分布

Run 26 の実験で定常状態における主要なプロセス変数の移動層内軸方向分布を Fig.1 に示す。同図には比較のため焼成ペレットによる実験結果 (Run 20) も示されている。この他のガス成分としては CH_4 および N_2 があるが、その値ならびに層内での変化が小さいので図中には表示しなかった (以下, Fig.2 および 4 についても同様である)。図によれば、焼成ペレットの結果と比較して層下部で急激に温度が低下している。

一方、還元率分布を見ると、この温度変化に対応して層上部では還元反応が停滞しているものの層下部では急速に進行し、最終製品還元率は焼成ペレットとほぼ同一の値を示している。この

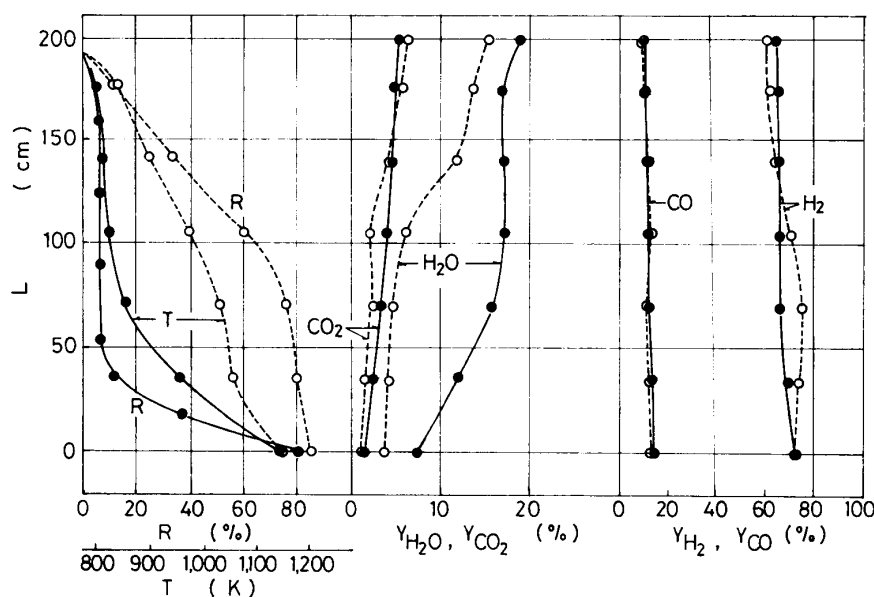


Fig.1 Longitudinal distribution of process variables for Run 26(—) and Run 20(---).

ことは本コールドペレットの被還元性が良好であることを示すものである。しかし、層下部における温度降下は還元鉄の生産速度をさらに向上させるうえでは好ましくない現象といえる。

コールドペレット使用における温度低下の要因として次のことが考えられる。(1) 炭材のガス化反応の吸熱作用：ペレットに含まれているチャーは酸化性ガス (H_2O , CO_2) と反応し還元ガスを生成するもののいずれも吸熱反応である。(2) 脈石量の増加：本実験は含有鉄基準のガス比を一定とした実験である。したがって、セメント添加によるコールドペレットの脈石量増加が層内温度を低下させる1つの要因と考えられる。

以下の実験では、温度低下を解消する実験条件の検討を行なった。

入口ガスの CO 濃度が高い Run 27 のプロセス変数の層内分布を標準条件の結果である Run 26 と比較して Fig. 2 に示す。この条件では層下部における温度低下が少なく高い温度分布となり、還元反応も層中間部よりも上部で進行している。結果として、このような条件を採用することにより原料装入速度の増大あるいは装置高さの縮小等の生産性の向上が期待できる。

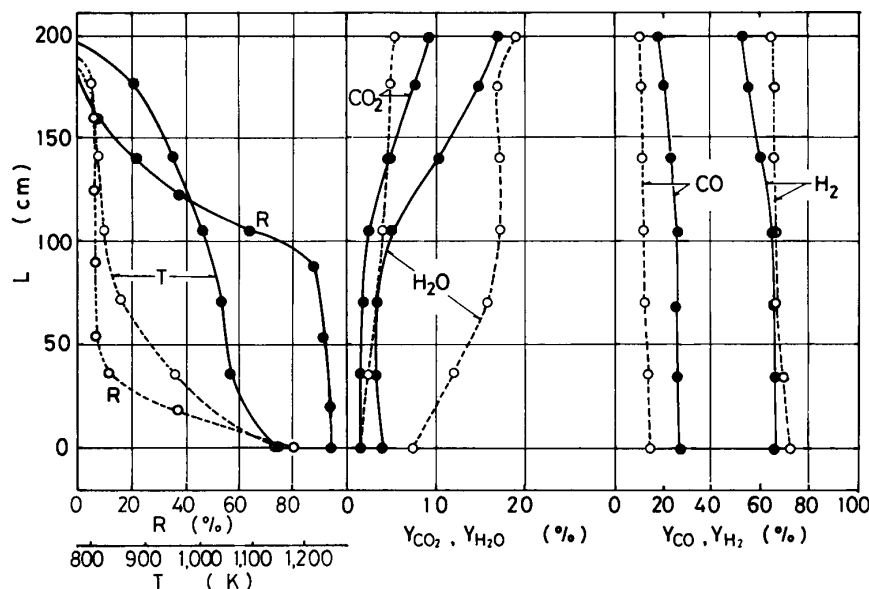
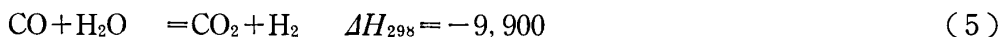
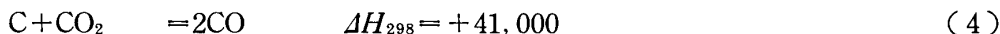
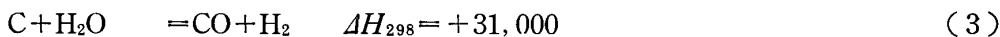
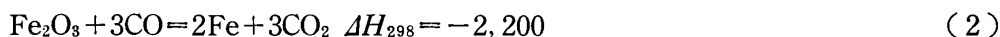
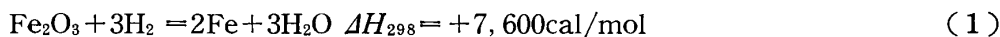


Fig. 2 Longitudinal distribution of process variables for Run 27(—) and Run 26(----).

本実験において、移動層内で起こる主要な反応とその反応熱は以下のように表せる。



これらの反応から、Fig. 2 における温度分布が向上した理由として以下のことが考えられる。まず、 CO ガス還元の発熱作用についてみると、 CO ガス還元の反応速度は H_2 ガスに比べて約 $1/5 \sim 1/10$ であることが知られており、その反応熱による影響はさほど大きくない。一方、水性ガスシフト反応（以下、シフト反応と呼ぶ）の反応速度は酸化鉄、還元鉄触媒下で速やかに進行することが報告されている¹¹⁾。Fig. 2 において、Run 27 の移動層下部 ($L < 100 \text{ cm}$) におけるガ

11) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 選研彙, 38 (1982), 35.

ス濃度分布を見ると、 H_2O 濃度が減少し、 CO_2 濃度が増加している。また、後述するように、この領域ではペレット内の炭素濃度変化は極めて小さくガス化反応が生じていない (Fig. 7)。これらのことは、移動層下部では (5) 式に示すシフト反応の発熱があるものの炭材のガス化による吸熱の影響がないことを示唆している。Run 26 と 27 の実験において、移動層内各レベルのガス濃度から得たシフト反応の平衡相当値 ($K_W^{\text{Obs.}} = p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}$) と温度の関係を示せば Fig. 3 となる。図によれば、Run 26 の場合は低温度域が広いため、 $K_W^{\text{Obs.}}$ は熱力学的平衡値 (K_W) からずれている。しかし、Run 27 の場合、移動層下部 ($L < 100\text{cm}$) ではほぼ平衡値に沿って推移している。

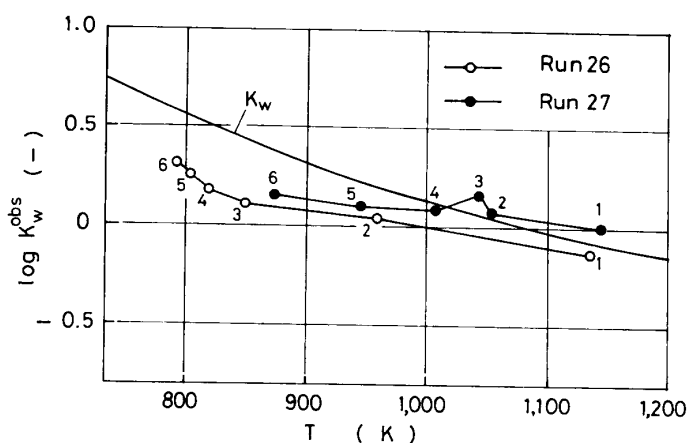


Fig. 3 Relation between temperature and local values of $K_W^{\text{Obs.}}$ obtained from observed gas composition ($K_W^{\text{Obs.}} = p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}$) No. - Levels of moving bed; 1-0cm, 2-35cm, 3-70cm, 4-105cm, 5-140cm, 6-175cm.

以上のことから、Run 27 の場合、移動層下部において温度分布が向上したのは H_2 ガス還元と炭材のガス化による吸熱作用がないこととシフト反応の発熱によるものであることが明らかになった。一方、還元反応が急速に生じる移動層上部 ($L > 100\text{cm}$) ではペレット内部でガス還元反応、ガス化反応ならびにシフト反応が併発して起こっていると考えられる。この領域では CO ガス濃度の高い Run 27 では Run 26 に比べてシフト反応の発熱の効果が大きく、 H_2 ガス還元反応と炭材のガス化反応の吸熱による温度降下を抑制したものと考えられる。さらに、シフト反応による H_2 ガスの再生、炭材のガス化による還元ポテンシャルの向上が還元反応促進の効果をもたらしたものと推察される。

温度の効果を調べるため吹込ガス温度が高い Run 28 の測定結果を焼成ペレットの結果と比較して Fig. 4 に示す。この場合、コールドペレットの実験において、層上部 ($L > 75\text{cm}$) では焼成ペレットに比べて低い温度分布を示すため還元反応も停滞する傾向にある。しかし、層下部 ($L < 75\text{cm}$) では温度分布の高低が逆転し還元反応が急速に進行している。したがって、ペレット出口付近 ($L < 35\text{cm}$) では高還元率が達成されている。このことは Fig. 1 と同様、コールドペレットの被還元性がよいことを示している。しかしながら、還元速度の向上に関して前述の高 CO ガス濃度の実験で見られたほどのコールドペレットの顕著な優位性は得られなかった。

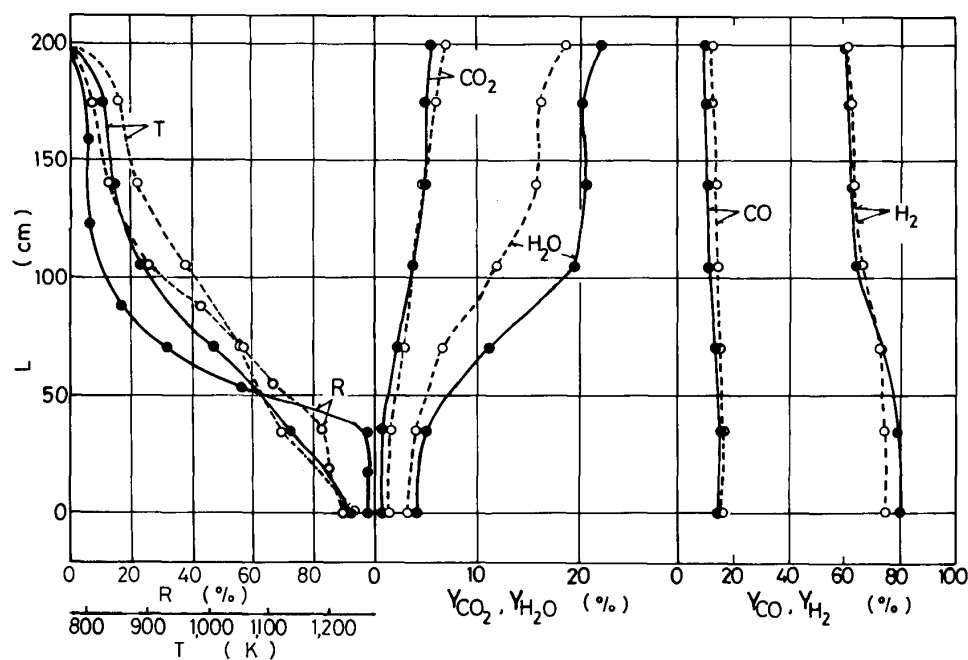


Fig. 4 Longitudinal distribution of process variables for Run 28(—) and Run 18(-----).

4. 2 移動層内コールドペレットの圧潰強度

コールドペレットを移動層に適用するに際して, 還元粉化や還元割れを防止するために十分な

強度を有することが要求される。Run 26 の実験における移動層内ペレットの圧潰強度 ($\bar{\sigma}_p$) および還元率 (R) の分布を Fig. 5 に示す。ここで, $\bar{\sigma}_p$ は層内各レベル ($\pm 2\text{cm}$ の範囲内) から採取した10個の試料について個々に強度を測定した平均値である。図によれば, 圧潰強度は層上部では約75kg の一定値で推移し, 還元が進行する層下部では低下している。焼成ペレットの強度は Fe_2O_3 から Fe_3O_4 の還元初期段階で急激に低下することを前報⁹⁾ で示したが, 本研究におけるコールドペレットの場合もその強度は還元率の変化と対応している。このことは後述の Fig. 6 に示す結果からさらに明らかになる。また, コールドペレットの体積はほぼ一定で, 還元粉化や還元割れも生じなかった。焼成ペレットの場合は還元過程における体積膨張を起こす*もののコールドペレットは還元率の増加にかかわらずほぼ原形を保っていた。

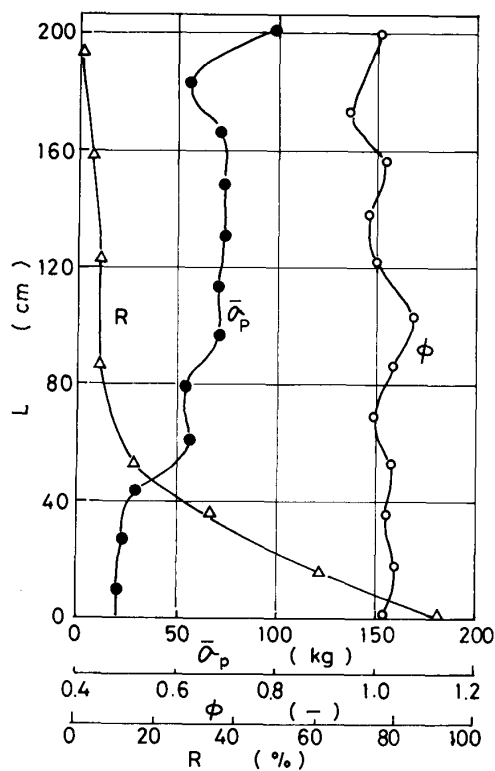


Fig. 5 Longitudinal distribution of crushing strength ($\bar{\sigma}_p$), degree of volume expansion (ϕ) and reduction degree (R) of the pellets for Run 26.

*前報⁹⁾では10%以上の体積膨張のあったことを報告している。

他の実験の場合も Fig. 5 と同様の結果が得られているが, これらの実験における強度と還元率との関係をまとめて示せば Fig. 6 となる。図によれ

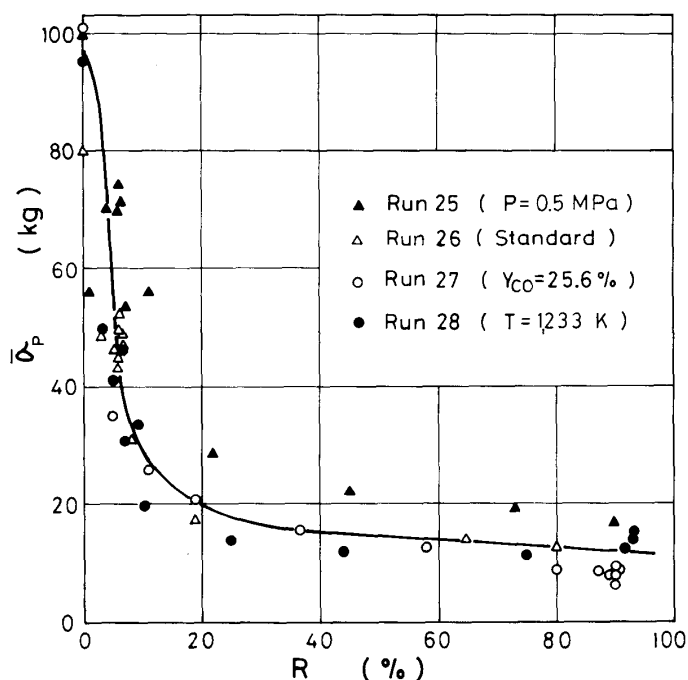


Fig. 6 Relationship between crushing strength ($\bar{\sigma}_p$) and reduction degree (R) of the pellets.

ばいずれの実験においても還元率が20%に達するまでの間に急速に強度が低下し、最終的には約10kg程度の値となる。前報⁹⁾では移動層内における焼成ペレットの強度は Fe_3O_4 状態での滞留時間に依存して変わり、還元率と強度の関係は一義的に定まらないことを示したが、コールドペレットではそのような現象はなく還元率に強く依存していることが大きな特徴である。コールドペレットの圧潰強度は結合水の分解により823K以上の温度における N_2 気流中での加熱処理によっても低下することが報告^{12),13)}されている。しかし、Fig. 6の結果はこの影響も含まれているものの、その強度低下は主に還元率に依存しているとみなすことができよう。

後述するように、最終的には10kgの圧潰強度であっても還元ペレットはほぼ原形を保って排出されている。ペレットの必要強度は装置規模や排出機構等によって異なると考えられるが、本実験の場合、粉化等の問題はなかった。

4. 3 コールドペレット内の炭素濃度の変化

Run 25~28におけるペレット内炭素濃度(C_c)の層内分布を還元率(R)分布と合わせてFig. 7に示す。炭素濃度の分析値は還元率の影響を受けるため初期ペレット重量の換算値として示している。Fig. 7によれば、いずれの実験においても層上部で炭素濃度がいったん増加した後、下部で減少している。層上部の温度は約873~973Kであり炭素析出が起きていると考えられる。一方、層下部ではいずれの実験の場合でも還元反応が進行する過程でのみ炭素濃度の減少が見られその変化量は1.0~1.5%である。したがって、この段階ではペレット内のチャーが還元で生成した酸化性ガスと反応して還元ガスを生成し、還元反応界面における還元ポテンシャルを向上させ、還元反応の促進に寄与したものと考えられる。しかし、一方では炭材のガス化による吸熱の影響により層内温度が低下して層上部での還元停滞をもたらしたと推察される。したがって、ペレットに内装する炭材は温度条件が保証されることにより還元反応に有効に作用するものと考え

12) 山田 肇, 春名淳介, 鈴木章平, 小島 清, 内藤誠章: 鉄と鋼, **71** (1985), S 95.

13) 石井正夫, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 鉄と鋼, **71** (1985), S 876.

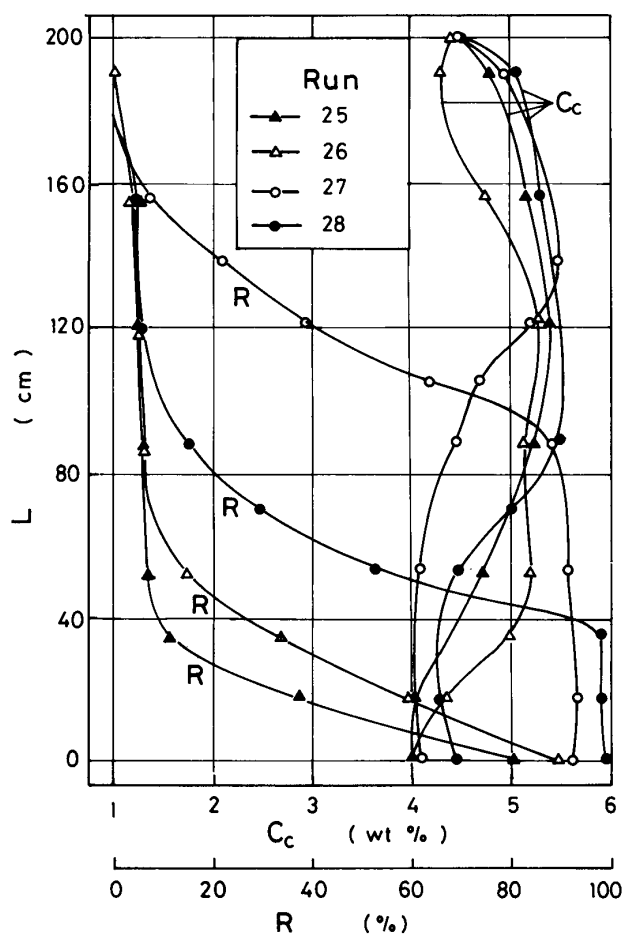


Fig. 7 Longitudinal distribution of carbon concentration (C_c) and reduction degree (R) of the pellets.

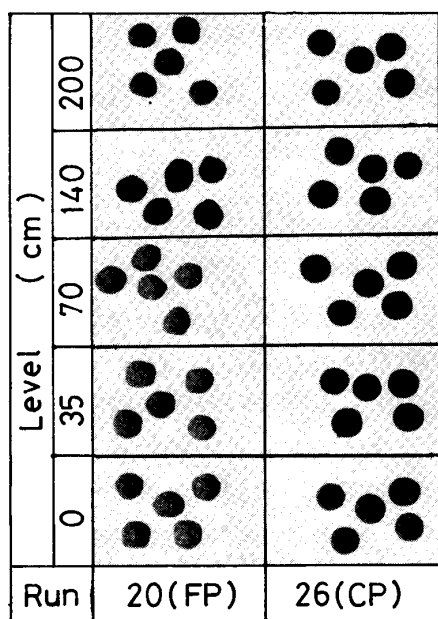


Photo. 1 Photograph of the pellets sampled from each level in the moving bed reactor.

ることができる。

4. 4 コールドペレットの形状 ならびに組織

Run 26 の実験で各レベルごとに採取したペレットの外観を焼成ペレット (Run 20) と比較して Photo. 1 に示す。この写真と前述の Fig. 5 から明らかなようにコールドペレットの形状はほぼ一定で還元割れもない。一方、焼成ペレットの場合は還元が進行する 140 cm 以下のレベルでは約 10% の体積膨張が測定されている。

773K の N_2 気流中で脱水処理を行なった還元前コールドペレットの断面の SEM 像を Photo. 2 (a) に示す。焼成ペレットとは異なり、鉱石粒子が焼結化せず、各々独立に存在していることがわかる。しかし、写真からはセメントの賦存状態は明確でない。

Run 26 の実験で各レベルから採取したペレット断面の SEM 像を Photo. 3 に示す。写真にはペレット周辺部の状況を示しているが、還元鉄の生成が始まっている 35 cm のレベルにおける写真を拡大して Photo. 2 (b) に示した。従来の焼成ペレットの還元鉄層と比較した場合、より多孔質な還元鉄が生成していること、ならびに、還元鉄の焼結化がさほど進んでいないことが大きな特徴といえる。これらの現象は反応面積を拡大するので、還元反応を促進する要因の 1 つと考えられる。

5. 結 言

炭材内装セメントボンドコールドペレットの直接製鉄への適用性を明らかにすることを目的として、小型高圧移動層を用いて、混合ガス還元実験を行ない、次のような知見を得た。

- 1) 焼成ペレットと比較して本報で使用したコールドペレットの被還元性は良好である。
- 2) ペレットに内装するチャーは酸化性が



Photo. 2 Scanning electron micrograph of the unreduced and reduced cold pellet at 35cm level for Run 26.
(a) Unreduced, (b) Reduced.

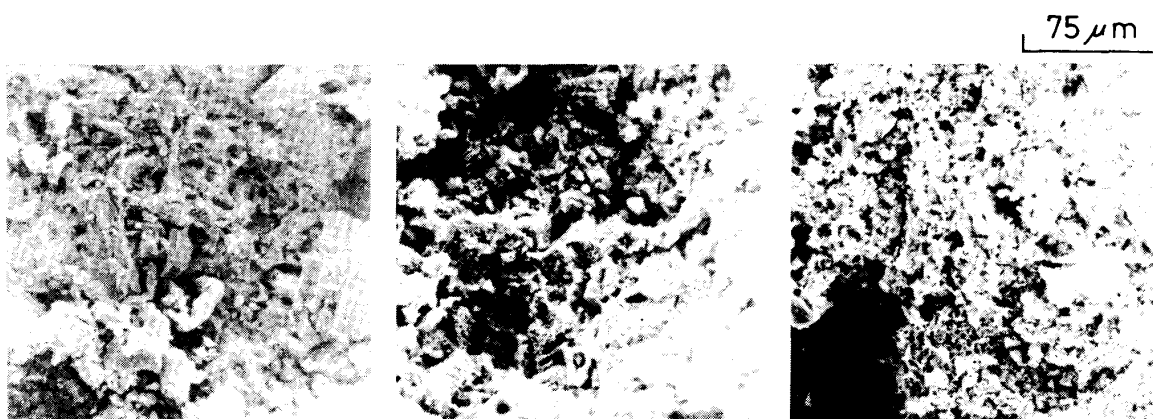


Photo. 3 Scanning electron micrograph of the pellets sampled from each level in the moving bed for Run 26.
(a) L=87.5cm, (b) L=35cm, (c) L=0cm.

スとの吸熱反応により層内温度を低下させる。しかし、この問題は適切な条件を採用することにより解決することが可能であり、結果として炭材のガス化による還元ポテンシャルの向上が層内における還元反応を促進させる。

- 3) 移動層内におけるペレットの圧潰強度は還元率に依存して変化し、還元率20%までの間に急激に低下するものの還元割れは生じない。また、還元過程におけるペレットの体積はほぼ一定である。
- 4) 移動層内ペレットの炭素濃度を調べた結果、移動層上部の約 873~973K の温度域においては、炭素析出が起こり、その濃度は少し増加するものの還元反応が急速に進行する層下部では減少する。
- 5) 炭材を内装する本コールドペレットから得られた還元鉄の組織は多孔質であり焼結化が進行していない。

以上の結果から、本報で使用した炭材内装コールドペレットは還元鉄製造用シャフト炉の装入原料としてかなり有効であることが明らかになった。しかし、実際の工業化に至るまでには本報で触れなかった脱水処理の方法、内装する炭材の種類の選定、脈石量（主にセメント添加による）の低減および摩耗による原料粉の発生等の諸問題を解決することが必要である。

本研究を進めるにあたり、試料の御提供をいただいた住友重機械工業㈱新居浜研究所ならびに小野田セメント㈱、また、有益な御助言をいただいた㈱鐵原、高橋愛和東北大学名誉教授、実験に御協力いただいた東北大学選鉱製錬研究所、石垣政裕助手、選鉱製錬研究所元助手、林田由美子氏に厚く御礼申し上げます。